Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau

Die theoretischen Grundlagen der chemischen Angreifbarkeit des Glases auf Grund seines Verhaltens gegen Wasser

Ein Beitrag zur Erforschung
der chemischen Eigenschaften der Glasphase

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

Vorgelegt von

Paul Tietze jun.

Promotion: 23. Juni 1928.

Druck von Voigt & Gleiber, Frankfurt a. M., Biebergasse 6
1928

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen
Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr. Julius Meyer.
Examen rigorosum 23. Mai 1928.

Meinen Eltern
in Dankbarkeit
gewidmet

Inhaltsübersicht.

	Seite
Der augenblickliche Stand der chemischen Glasforschung .	5
Theoretischer Teil:	7—26
Die mathematischen Grundlagen der Lösungsvorgänge .	7
Kritische Betrachtung der chemischen Glasprüfungsmethoden	12
Beschreibung der Versuchsanordnung	14
Erörterung der Versuchsergebnisse an Hand der mathematischen Ableitungen	16
Aufstellung einer Theorie von dem Lösungsvorgang des Glases und im Anschluß daran von der Konstitution des Glases	18
Nachprüfung der Ergebnisse durch Leitfähigkeitsmessungen	22
Zusammenfassung des theoretischen Teiles . . .	24
Tabelle IV	25
Tabelle V	26
Figur 13	26
Praktischer Teil:	27—31
Praktische Anwendung der Methode auf die Systeme:	
Natron-Kalk-Kieselsäure	27
Natron-Kalk-Kieselsäure-Borsäure	28
Natron-Kalk-Kieselsäure-Titandioxyd	29
Figur 14	29
Die allgemeine Anwendbarkeit der Methode	30
Zusammenfassung	31

Die weitgehende, von Jahr zu Jahr immer mehr steigende Verwendung des Glases als Werkstoff in Wissenschaft und Technik beruht zum großen Teile auf seiner chemischen Widerstandsfähigkeit; im Verein mit einer großen Anzahl anderer Eigenschaften physikalischer Natur ist es vor allem diese geringe chemische Angreifbarkeit gewesen, welche die vielseitige Verwendbarkeit dieses Stoffes ermöglichte; und so wurde allmählig aus dem einstigen Luxusartikel ein für den Aufschwung von wissenschaftlicher Forschung und technischer Weiterentwicklung unentbehrliches Hilfsmittel. Unzählige Spezialgläser wurden geschaffen, um die verschiedenartigsten Ansprüche zu befriedigen; viele allgemeine und besondere Prüfungsverfahren wurden ausgearbeitet, um das Verhalten eines jeden Glases weitgehend festlegen zu können. Ueber allem jedoch steht immer die Frage nach dem Grade seiner Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse, sei es nur gegen Atmosphärilien, sei es gegen den Angriff chemischer Reagentien.

Schon seit langer Zeit hat man sich praktisch und wissenschaftlich mit dieser Frage beschäftigt und hat versucht, die verschiedenen Glassorten auf Grund experimenteller Untersuchung ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit in gewisse Klassen einzuteilen. F. Späte hat im vergangenen Jahre (Sprechsaal 52 (1927) S. 1035) eine Uebersicht über die Ausbeuten der in den letzten 60 Jahren in diesem Gebiet erschienenen Arbeiten gegeben. Wie diese Zusammenstellung zeigt, ist man der praktischen Lösung des Problems der Einteilung aller Gläser in Klassen nach ihrer chemischen Angreifbarkeit weitgehend nahegekommen. Das erste Klassifikationsschema auf dieser Grundlage stellte Mylius rein empirisch auf, indem er die chemische Widerstandsfähigkeit in Beziehung zu der an Glasbruchflächen adsorbierten Jodeosinmenge setzte; es ist in Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I.

„Hydrolytische Klassen" nach Mylius.

Klasse	Bezeichnung der Glasart	Verwitterungsalkalität an Bruchflächen mg Jodeosin pro qm
I	Wasserbeständige Gläser	0— 5
II	Resistente Gläser	5—10
III	Härtere Apparategläser	10—20
IV	Weichere Apparategläser	20—40
V	Mangelhafte Gläser	über 40

Im Laufe der Jahre wurden eine große Zahl neuer Prüfungsverfahren ausgearbeitet; und jede Methode bedingte ihrerseits wieder ein neues, anderes Klassifikationsschema. Um in diese Arbeiten eine gewisse Einheitlichkeit und Ordnung zu bringen, bildete die Deutsche Glastechnische Gesellschaft einen Normenausschuß, und dieser gibt jetzt ein Normenblatt heraus, in dem er aus der Unzahl der verschiedenen Methoden einige wenige herausgreift, die er für die geeignetsten im praktischen Gebrauch ansieht. Aus diesen ergeben sich Klassen, die denen von Mylius ähneln. Sie genügen, um praktisch die Widerstandsfähigkeit und damit die Güte eines jeden Glases eindeutig und reproduzierbar festzulegen.

Während so die praktische Lösung der Frage nach einer einheitlichen Festlegung der chemischen Angreifbarkeit des Glases gefunden ist, steht die Frage nach dem Mechanismus, nach der Ursache und nach den Gesetzmäßigkeiten dieser Vorgänge noch offen. Ich stellte mir deshalb die Aufgabe, vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus der theoretischen Seite dieser Fragen näherzutreten und festzustellen:

> in welcher Weise der chemische Angriff auf Glas verläuft, und welches die theoretischen Grundlagen der hydrolytischen Klasseneinteilungen sind.

Theoretischer Teil.

Bei dem chemischen Angriff auf Glas handelt es sich fast immer um heterogene Systeme, indem die Glasphase meist fest sein wird, während die angreifenden Stoffe zumeist flüssig — Wasser, Säuren oder Laugen — gelegentlich auch gasförmig — z. B. CO_2 — sind. Daher kann man folgende theoretischen Erörterungen anstellen.

Ein fester Stoff löst sich in einem Lösungsmittel um so schneller, je größer seine Berührungsfläche O gegenüber dem Lösungsmittel ist und je weniger gesättigt das Lösungsmittel an dem zu lösenden Stoff ist. Der Lösungsvorgang wird sich, wenn der zu lösende Stoff während des Lösens seine chemischen Eigenschaften nicht ändert, durch folgende Formel wiedergeben lassen:

$$v = \frac{dx}{dt} = k\,O\,(A - x) \qquad 1)$$

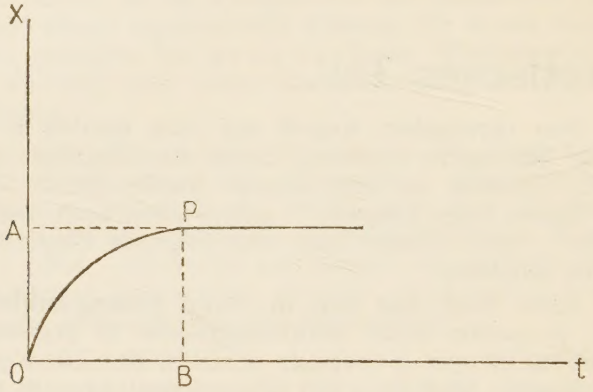
dx ist die im Zeitmomente dt aufgelöste Menge Substanz; $v = \frac{dx}{dt}$ bedeutet die Geschwindigkeit des Auflösens und ist proportional der Oberfläche O des zu lösenden Stoffes und dem Abstand der Konzentration des Stoffes in der Lösung von seiner Sättigungskonzentration A, also (A—x), wenn x die zur Zeit t aufgelöste Menge des Stoffes ist. k ist ein Proportionalitätsfaktor.

Durch Integration ergibt sich aus 1:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - x} = k\,O \qquad 2)$$

Mit fortschreitender Sättigung des Lösungsmittels an dem zu lösenden Stoff wird also x immer größer, und v daher immer kleiner, da ja die Sättigungskonzentration A eines Stoffes für ein Lösungsmittel konstant ist. Zu Beginn des Lösungsvorganges ist also die Lösungsgeschwindigkeit am größten, d. h. es wird in der Zeiteinheit am meisten gelöst. Mit dem Anwachsen von x,

d. h. aufgelöster Substanz im Lösungsmittel, wird daher in der Zeiteinheit immer weniger von dem zu lösenden Stoffe in die Lösung gehen, und wenn x = A wird, der Sättigungspunkt also erreicht ist, so wird v = o. Hier geht überhaupt nichts mehr in Lösung. Stelle ich diesen Vorgang der Formel 1 graphisch so dar, daß ich auf der Abscisse die Zeit t, auf der Ordinate die gelöste Substanzmenge x abtrage, so erhalte ich Figur 1.



Figur 1.

Graphische Darstellung der Formel 1.

Die tx-Kurve steigt zu Beginn des Lösungsversuches sehr steil an; die Lösungsgeschwindigkeit ist sehr groß. Dann nimmt sie jedoch ab, bis beim Punkte P die Kurve horizontal wird, d. h. x = A und v = o ist; es geht weiterhin nichts mehr in Lösung, das Lösungsmittel ist am Stoffe gesättigt.

Solange zu Beginn des Versuches die gelöste Menge x sehr klein ist gegenüber der Sättigungskonzentration A, so kann man x gegen A vernachlässigen; man ist dazu um so mehr berechtigt, je größer A und je kleiner t im Verhältnis zu BO ist. Unter diesen Voraussetzungen geht die Formel 1 für die erste Auflösungsperiode in die Formel 3 über.

$$v = \frac{dx}{dt} = k\ O\ A \qquad 3)$$

oder integriert:

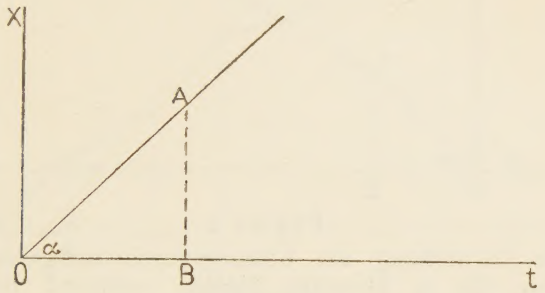
$$x = k\ O\ A\ t \qquad 4)$$

Da A für jeden Stoff bei konstanter Temperatur in bezug auf ein Lösungsmittel konstant ist, O durch die Versuchsanord-

nung konstant zu machen ist, so geht die Gleichung 4 in folgende einfache Formel 5 über:

$$x = K\,t \qquad 5)$$

Das bedeutet, daß die gelöste Stoffmenge x unter obigen Voraussetzungen proportional der Zeit t der Lösung ist. Die graphische Darstellung dieser Beziehung der Zeitabhängigkeit der Auflösung muß also eine gerade Linie ergeben. (S. Figur 2.)



Figur 2.

Graphische Darstellung der Lösungsgeschwindigkeit zu Beginn eines Lösungsvorganges.

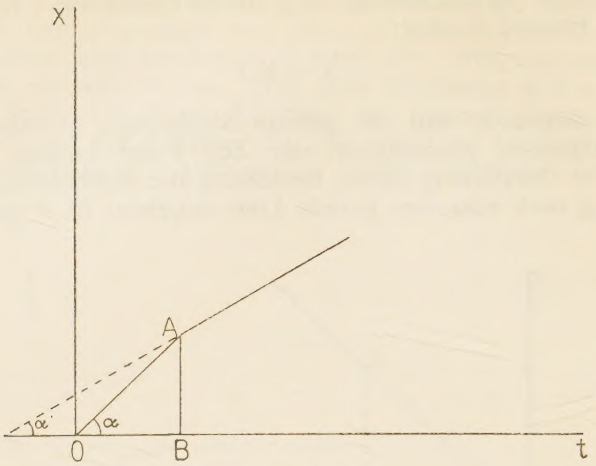
Da $v = \frac{x}{t}$ ist und $x = AB$ und $t = OB$, so ist $v = \text{tang}\,\alpha$, d. h. die Lösungsgeschwindigkeit ist eindeutig durch den Tangens des Neigungswinkels der tx-Geraden zu der Abscisse gegeben.

Voraussetzung dabei ist aber immer, daß A konstant bleibt, daß also der Stoff sich chemisch nicht verändert. Erleidet nun aber der zu lösende Stoff während des Lösungsvorganges eine Veränderung, bei der eine neue Substanz mit anderer Sättigungskonzentration A′ entsteht, so ändert sich auch die Lösungsgeschwindigkeit v, und es wird:

$$v = \frac{dx}{dt} = k\ O\ A' \qquad \text{oder} \qquad 6)$$

$$x = K'\,t \qquad 7)$$

Geht z. B. ein Stoff während des Lösungsvorganges zur Zeit B in eine langsamer lösliche Modifikation über, so wird die graphische Darstellung der tx-Kurve das Aussehen der Figur 3 bekommen.

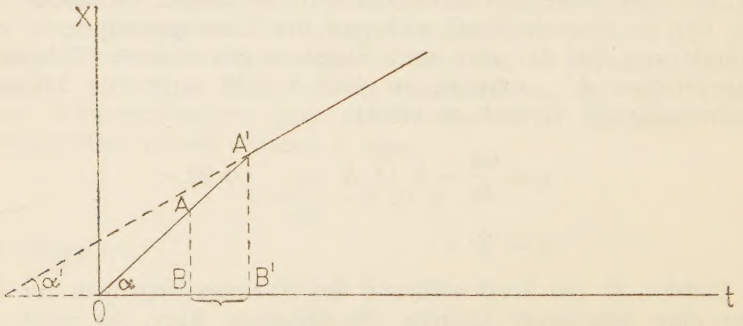


Figur 3.

Graphische Darstellung der Lösungsgeschwindigkeit bei chem. Veränderung des zu lösenden Stoffes während des Lösungsvorganges.

Ist A' kleiner als A, wie in Figur 3, so ist auch K' kleiner als K. Daher ist auch tang α' kleiner als Tangens α, und damit auch α' kleiner als α.

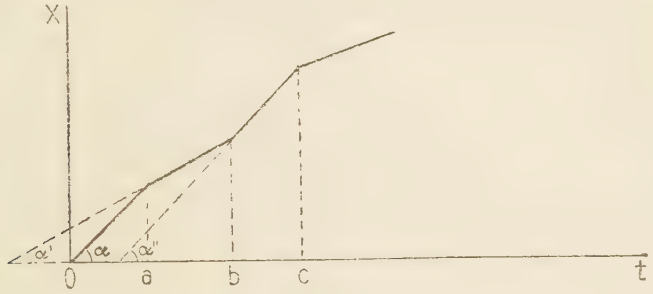
Da jedoch die Umwandlung nie quantitativ und in einem Augenblick erfolgen wird, so wird man wohl auch nie den scharfen Knick der Kurve bei A erhalten, sondern vielmehr ein Umwandlungsintervall finden, in dem der Neigungswinkel α sich allmählich zum Winkel α' verkleinert. Figur 3 wird also in Figur 4 übergehen.



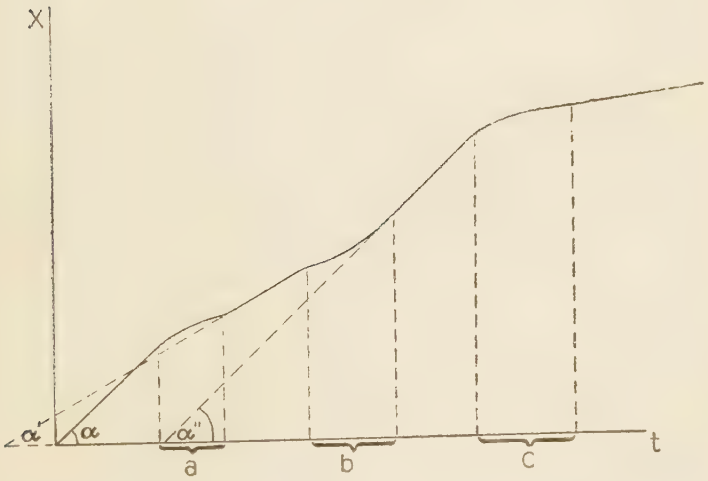
Figur 4.
Modifizierte Figur 3.

Zur Zeit B beginnt die Umwandlung des zu lösenden Stoffes in die langsamer lösliche Form, und zur Zeit B' ist die Umwandlung völlig beendet.

Entsteht aus der gebildeten langsamer löslichen Modifikation wieder eine schneller lösliche, und geht diese dann ihrerseits wieder in eine neue von geringerer Lösungsgeschwindigkeit über, so wird sich die Figur 3 in Figur 5 und Figur 4 in Figur 6 verwandeln.



Figur 5.



Figur 6.

Es wird also theoretisch möglich sein, wie wir eben gesehen haben, an Hand der tx-Kurven einen Einblick nicht nur in den Lösungsvorgang, sondern unmittelbar in die Natur des Stoffes, der gelöst wird, zu gewinnen. Allerdings darf man dabei nie die Voraussetzungen vergessen, unter denen wir diese Ableitungen

machten, daß nämlich die Löslichkeit A des Stoffes genügend groß ist, sodaß x gegen A bei kleinem t verschwindend klein und O von konstanter Größe ist.

Gibt ein Stoff bei der Auflösung unter obigen Bedingungen ein Kurvenbild, wie es Figur 2 zeigt, so bleibt er während des Lösungsvorganges in seinen chemischen Eigenschaften unverändert.

Entspricht seine tx-Kurve dagegen der Figur 6, so muß er mehrere Umwandlungen während der Lösung erfahren haben, wodurch die gänzliche Änderung der Löslichkeitsverhältnisse erklärt wird.

Während nach dem Typus 2 die Lösungsgeschwindigkeit durch den tang α ein für allemal gegeben ist und man also die ganze Kurve durch Bestimmung nur e i n e s Punktes konstruieren kann, ist dies beim Typus 6 nicht der Fall. Eine Bestimmung vor a gibt nur den Winkel bis a und zwei Bestimmungen nach c nur den nach c, ermöglichen aber nicht, aus diesen drei Werten die ganze Kurve zu zeichnen, d. h. e i n e n tang α für den Stoff anzugeben. Diese Substanz hat also keine eindeutige Lösungsgeschwindigkeit.

Wie ich in der Einleitung ausführte, ist es bei dem Glase nicht möglich, einen eindeutigen Ausdruck für seine chemische Angreifbarkeit zu finden, d. h. e i n e n festen Winkel der Löslichkeit-Zeit-Kurve anzugeben. Wegen dieser Unbestimmtheit hat man sich deshalb p r a k t i s c h so geholfen, daß man mehrere Proben nach verschiedenen Prinzipien macht und dann zur genauen Charakterisierung des Glases alle Versuchsergebnisse angibt. Da aber gerade die systematische Durchführung einer Versuchsreihe weitestgehende Schlüsse auf den zur Lösung vorliegenden Stoff erlauben wird und eine Erklärung für die während der Lösung sich abspielenden Vorgänge ergeben kann, so arbeitete ich nun zunächst einmal eine Lösungsmethode aus, die möglichst weitgehende Schlüsse gestattet. Diese wandte ich dann an verschiedensten Gläsern an und stellte auf Grund der Kombination mit obigen Ausführungen einen neuen Konstitutionsbeweis des Glases auf, indem ich gleichzeitig den Reaktionsmechanismus bei der Glaslöslichkeit eindeutig erklären konnte.

Bei der Auswahl der Untersuchungsmethoden war zunächst festzustellen, in welcher Form das Glas angewendet werden mußte, um das k in der Gleichung 6 möglichst konstant halten zu können, d. h. mit welcher Oberfläche das Glas verwendet werden sollte. Es kamen dabei große Stücke, wie z. B. Würfel, die ich zuerst anwandte, in Frage, dann gekühlte oder ungekühlte Kolben, und schließlich grob oder fein gepulvertes Glas, aus gekühlter oder ungekühlter Masse. Dabei mußte das Haupt-

augenmerk stets darauf gerichtet sein, eine Veränderung der Oberfläche v o r dem Versuche durch Feuchtigkeitsadsorption, Verwitterung u. ä. zu verhindern.

Die ersten Versuche an Würfeln mit der Kantenlänge 1 cm zeigten, daß die Oberfläche O dabei zu klein ist, um ein großes k zu liefern. Die Verwendung von größeren Kolben schied aus technischen Gründen aus, so daß nur die Griesmethode übrig blieb. Hier konnte ich die Oberfläche beliebig vergrößern und trotzdem leicht Verwitterung u. ä. vor dem Versuche verhindern. Gleichzeitig zeigte es sich, daß der Einfluß der Kühlung, der bei Kolben und Würfeln sehr groß, bei Korngröße bis zu 0,2 mm hinab immer noch merklich ist, bei der von mir schließlich gewählten Größe von 0,07—0,08 mm praktisch ohne Bedeutung war. Der Polarisationsapparat zeigte zwar schon bei etwa 0,3 0,4 mm keine Spannungen in der Glasmasse mehr an, jedoch unterschieden sich die Löslichkeitswerte von gekühltem und ungekühltem Glase noch merklich. Bei der Korngröße meiner Gläser konnte ich dagegen das Glas ruhig abschrecken, ohne Unterschiede zu bekommen, und hatte dabei den Vorzug, daß es sich sehr leicht und schnell zerkleinern ließ. Daß der Einfluß der Kühlung bei der geringen Korngröße schwand, liegt daran, daß durch die feine mechanische Zerkleinerung der labile Spannungszustand, der nach thermodynamischen Gesetzen eine größere Löslichkeit haben muß, aufgehoben wird.

Durch die modifizierte Pulverisierungsmethode von Mylius (Sprechsaal 59 (1926) Nr. 21) gelang es mir, meine Pulver ohne Angriff der Luftfeuchtigkeit u. ä. herzustellen und damit die oben gestellten Forderungen zu erfüllen.

Sodann war die Frage nach den Lösungsmitteln zu entscheiden.

Die Verwendung von Laugen schied von Anfang an aus, denn schon F. Förster (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 25 (1892) 2494) hatte gefunden, daß der Angriff mittelstarker Laugen direkt proportional der Zeit ist, also durch Figur 2 wiedergegeben wird. Da diese aber keine Schlüsse gemäß obiger Theorie erlaubt, so hatten die Ergebnisse des Laugenangriffs für mich keine Bedeutung.

Ebenso mußte die Verwendung von Säure als Lösungsmittel ausscheiden, da ich dabei immer noch als Faktor angeben müßte, in welcher Konzentration sie angewendet wurde. Säuren geringer Konzentration wirken gleich dem reinen Wasser, während mit zunehmender Stärke der Reaktionsmechanismus sich in später noch zu besprechender Weise verändert. (S. Förster, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 26 (1893) 2915.)

Es blieb also für die Versuche die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel übrig. Sie erschien mir umso geeigneter zu sein,

als dabei gleichzeitig auch die Verhältnisse bei dem Angriff durch verdünnte, z. T. auch durch konzentriertere Säuren wiedergegeben wurden.

Als Versuchstemperatur wurde 100° gewählt, da hierbei einerseits die Lösungsgeschwindigkeit größer und dadurch der Fehlerfaktor kleiner wird, andererseits das kochende Wasser auch noch rührend wirkt.

Danach entwickelte ich nun also folgendes Arbeitsverfahren:

Die Versuchsschmelzen wurden in einem mit Gas und Kompressorluft geheizten Ofen geschmolzen; die Häfen, die etwa 1 kg Glasmasse faßten, mußten während der Schmelze 3—4mal nachgelegt werden, wozu sie jedesmal aus dem Ofen herausgenommen wurden. Die Schmelze dauerte etwa 1 Stunde.

Nach dem Blankschmelzen der Masse wurde das Glas aus den Häfen in Platinschalen ausgegossen, kurze Zeit an der Luft gekühlt und in einem Exsikkator (ähnlich wie der geglühte CaO-Niederschlag in der quantitativen Ca-Bestimmung) erkalten gelassen. Die äußerst umständliche Pulverisierungsart im Trockenkasten nach Mylius (l. c.) vermied ich dadurch, daß ich das Pulvern in einem trockenen Raume vornahm und auch dort immer nur die gerade in Verarbeitung befindliche Substanzmenge dem Exsikkator entnahm. Das Aussieben, — auch die Siebe, die in Holzrahmen gefaßt und mit Boden und Deckel luftdicht verschraubt werden konnten, standen stets in einem Exsikkator — geschah unter ständiger Kontrolle mit dem Mikroskop; es wurde so lange fortgesetzt, bis völlige Staubfreiheit erreicht war. Es zeigte sich, daß dies leicht möglich ist, auch ohne Waschen mit Alkohol und Aether. Ich konnte so die Fehler vermeiden, auf die W. Meyer in der Chem. Ztg. 1928, S. 151 hinweist, die dadurch entstehen, daß auch diese beiden Stoffe mit dem Glase reagieren.

Eine Einwage von 0,1 gr wurde dann sofort mit 100 ccm frisch destilliertem Wasser in ausgedämpfte und tagelang mit Wasser ausgekochte Jenaer Stöpselflaschen von 250 ccm Inhalt gespült; sofort wurden diese Flaschen dann in ein Bad von 100° — das genügend groß war, um die Temperatur sofort auszugleichen — eingehängt. Nach bestimmten Zeiten wurden die Flaschen herausgenommen, schnell unter der Wasserleitung bis auf 50° gekühlt und in eine Eiskochsalzmischung eingestellt. Dauer ab Versuchsabbruch etwa 20 Sek. Sogleich wurden dann 25 ccm wassergesättigter Aether und 5 Tropfen einer 5%igen Jodeosinätherlösung hinzugegeben und die kalte Flüssigkeit in der Flasche selbst mit n/100 oder auch mit n/1000 Salzsäure titriert. Dies alles dauerte, nachdem ich mich eingearbeitet hatte, höchstens eine Minute, sodaß der dadurch entstehende Zeitfehler verschwindend gering wird, wobei auch die Temperatur fehlerverringernd wirkt, indem bei der niederen Temperatur das Glas

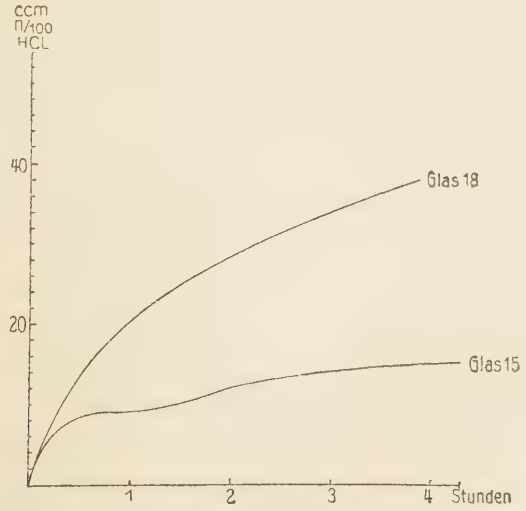
bedeutend geringer und langsamer löslich ist. An den Ergebnissen ist dann noch ein Korrektionsfaktor anzubringen, da das verwendete Wasser meist einen geringen Alkaliwert hatte, außerdem die Jenaer Flasche bei einigen Versuchen längerer Dauer und größerer Löslichkeit ihrerseits auch Spuren Alkali abgab. Zur besseren Erklärung nehme ich zwei Reihen der Resultate solcher Versuchsausführung vorweg.

Tabelle II.

Glas nach Tabelle IV	Verbrauch an n/100 Salzsäure nach t Minuten. 30	60	90	120	180	240
15 schlechtes Gebrauchsglas	8,1	9,3	9,6	11,6	12,7	13,4
	8,1	9,3	9,6	11,7	12,8	13,4
	8,3	9,2				
abzuziehender Versuchsfehler					—0,05	—0,05
18 mangelhaftes Glas	15,9	20,4		27,7	33,7	38,0
	16,1	20,4		28,0		38,2
		20,6				
abzuziehender Versuchsfehler	—0,05	—0,1		—0,1	—0,1	—0,15

Im ganzen machte ich 640 Titrationen; im weiteren Verlauf der Arbeit gebe ich stets nur die Mittelwerte von je 2 bis 3 Bestimmungen an, um bessere Uebersicht zu bekommen.

Stelle ich die beiden Gläser der Tabelle II graphisch dar, so bekomme ich das Bild der Figur 7; dabei zeigt sich, daß das Glas 15 eine Kurve liefert, die stark an das vorhin theoretisch entwickelte Bild der Figur 6 erinnert, während das Glas 18 mehr zum Typus der Figur 2 hinneigt.



Figur 7.
Graphische Darstellung der Tabelle II.

Da bei meinen Löslichkeitsversuchen die Voraussetzungen erfüllt sind, unter denen ich die Formeln 3—7 ableitete, — A, die Löslichkeit der titrierten Natronlauge, sehr groß, x, die davon aufgelöste Menge, sehr klein und O praktisch konstant — so kann ich aus Figur 7 und Figur 13 am Ende des theoretischen Teiles nach meinen vorhin angestellten Erwägungen folgendes ersehen:

Die Gläser 17, 18 und 19 lösen sich im Wasser rein physikalisch ohne nennenswerte Strukturveränderung in sich zu erfahren. Bei den anderen Gläsern (1—16) muß eine mehr oder weniger intensive Veränderung innerhalb des Glases selbst oder zum mindesten in seiner Oberfläche während des Lösungsvorganges gemäß meinen Ausführungen stattgefunden haben. Das nach einiger Versuchszeit vorliegende Glas besitzt eine geringere Lösungsgeschwindigkeit v und damit auch ein kleineres A, d. h. eine verminderte Löslichkeit als das zunächst in Reaktion gebrachte Glas.

Beim Angriff mittelstarker Laugen dagegen wird auch bei den Gläsern 1—16 die Lösungsgeschwindigkeit konstant, wie ich oben ausführte, d. h. es wird bei ihnen hier ebenfalls keine Veränderung ihrer Struktur oder ihrer Oberfläche eintreten.

Wie die Tabelle V und Figur 13 zeigen, gehen diese Vorgänge allmählich ineinander über; je schlechter ein Glas wird, desto mehr nähert sich $\frac{dx}{dt}$ einer Konstanten.

Figur 8.

Löslichkeit-Zeitkurve auf Grund von Messungen des elektrischen Widerstandes des Lösungsmittels nach Haber und Schwenke.

Wohl als erster machte 1891 Pfeiffer in Wiedemanns Annalen 44 S. 239 darauf aufmerksam, daß $\frac{dx}{dt}$ beim Angriff von Wasser auf Glas wenigstens in der ersten Zeit nicht konstant ist, daß man vielmehr bei der tx-Kurve eine Dreiteilung machen könne; zuerst eine Periode großer Lösungsgeschwindigkeit, dann eine Periode des Schwankens und schließlich eine konstanter, geringer Löslichkeit. Ähnliches fand ich dann noch bei Haber und Schwenke in der Zeitschrift für Elektrochemie 10 (1904) S. 134, der Kurven fand, wie sie in Figur 8 dargestellt sind.

Sie schrieben die ersten beiden Perioden, die des schnellen Anstieges der Kurve und die des Schwankens, einer alkalireichen oder auch verwitterten Oberfläche zu. Infolgedessen vernachlässigen sie diese beiden Kurvenabschnitte ganz und legen nur auf den dritten Wert. Nach ihnen hat überhaupt niemand mehr diese Perioden beachtet.

Durch die sorgfältige Art des Pulverisierens unter Feuchtigkeitsabschluß sowie durch die kleine Korngröße war es jedoch bei mir ausgeschlossen, daß eine Verwitterung der Oberfläche stattfinden konnte; infolgedessen können meine Glaspulver in dem Augenblick, in dem sie in das Wasser kamen, unbedingt nur eine durchgehend gleiche Struktur gehabt haben, sowohl in der Oberfläche als auch im Inneren. Sämtliche Vorgänge bei der Lösung müssen also, auch wenn sie nur die Oberfläche betreffen, in engster Beziehung zu der Gesamtglaskonstitution stehen, und die Perioden 1 und 2 müssen daher ihren Grund in der Glaskonstitution haben.

Die Periode e i n s stellt also die eigentliche Lösungsgeschwindigkeit des Glases in seiner ursprünglichen Form dar und nicht die Periode drei. Obwohl diese die e n d g ü l t i g e Löslichkeit, wie sie sich in der Praxis darstellt, wiedergibt, so muß ihr nach obigen Ausführungen gewissermaßen ein anderer Stoff zugrunde liegen als der anfängliche. Die Periode z w e i ist damit das Einstellungsintervall, das Uebergangsintervall der beiden Stoffe.

Es fragt sich nun, ob man diese Tatsachen mit der Theorie der Konstitution des Glases in Einklang bringen kann. Dies war durchaus möglich; es gelang mir sogar noch weitergehend, daraus neben einer Erklärung für den Mechanismus der Löslichkeit einen ganz neuartigen Strukturbeweis des Glases zu finden. Da es jedoch übersichtlicher und klarer wird, wenn ich den von mir gegangenen Weg rückwärts gehe, d. h. von der bekannten Konstitutionstheorie aus den Mechanismus der Angreifbarkeit entwickele und damit dann zu meinen Kurven komme, so will ich hier besser diesen Weg einschlagen.

Zu besonderen Anschauungen über die Konstitution des Glases ist man auf den verschiedensten Wegen gelangt. Tamman

z. B. (Glastechn. Berichte 3 (1926) H. 3) untersuchte zu diesem Zweck die Kristallisationsprodukte des Glases; störend dabei wirkt jedoch immer der Umstand, daß das Glas ein labiles Gebilde ist und deshalb das Gleichgewichtsverhältnis der einzelnen Verbindungen des Glases nicht konstant ist, worauf Keppeler im „Dralle-Keppeler: Die Glasfabrikation" aufmerksam machte. (Vergl. a. Salmang, Glastechn. Ber. 4 (1926) H. 5.) Tillitson bediente sich der Untersuchung der Brechungsquotienten (J. Am. Ceram. Soc. 1918 S. 76) und schließlich bietet die Forschung mittels Röntgenogrammen ein weites Feld zur Bearbeitung. Durch diese Arbeiten ist man zu der jetzt meist gebrauchten Konstitutionstheorie gekommen:

Das Glas ist eine Lösung von einfachen und zusammengesetzten Silikaten, Boraten, Aluminaten usw. in Kieselsäure.

Einen sehr schönen, handgreiflichen Beweis für diese Annahme konnte Turner (Journ. Soc. Glass Tech. Vol. 10 (1926) S. 102) erbringen, indem er ein Boratglas mit kochender 20,4%iger Salzsäure behandelte. Das Glas trübte sich dabei und schließlich hinterblieb nur ein Kieselsäuregerippe.

Ich konnte diesen Versuch noch besonders anschaulich dadurch gestalten, daß ich das Glas 16 in der von mir zuerst verwendeten Würfelform mit konz. Salzsäure kochte. Auch hier trübte sich der Würfel, blieb aber in seiner Form erhalten; nach 8 Tagen hatte ich immer noch den jetzt allerdings vollkommen undurchsichtigen Würfel, der beim Herausnehmen in einen Haufen reiner SiO_2 zerfiel. Glas 19 dagegen verschwand während der 8 Tage völlig.

Die bei diesem Versuche zurückbleibende Kieselsäure ist ganz offensichtlich die Lösungsmittelkieselsäure des Glases, in der die Silikate usw. gelöst sind; ich nannte sie auf Anregung von Professor Julius Meyer „Magmakieselsäure".

Mit Turner und Salmang (Glast. Ber. 1926 S. 172) kann man sich das Glas also so vorstellen:

Die Lösungsmittelkieselsäure (Magmakieselsäure) ist gleich einem Schwamm, in dessen Poren die Silikate und anderen Verbindungen liegen.

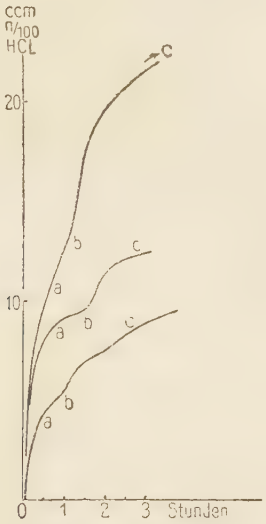
Das beim Kochen mit Salzsäure zurückgebliebene SiO_2-Gerüst entspricht durchaus diesem Bilde.

Das Glas vereinigt also in sich zwei ganz verschiedene feste Phasen, nämlich die schwer ionisierbare, schlecht lösliche, leicht kolloidal sich suspendierende Kieselsäure sowie die ionisierbaren, mehr oder weniger leicht löslichen Silikate, Borate, Aluminate usw. Beide Phasen werden also ganz verschiedene Lösungsgeschwindigkeiten haben, und der zunächst einheitlich erscheinende chemische Angriff auf das Glas muß sich also immer zum mindesten aus diesen zwei Komponenten zusammensetzen.

Ebenso werden sich diese verschiedenen festen Phasen physikalisch unterscheiden und dadurch u. a. das leichte Auftreten von Spannungen bewirken.

Wie gestaltet sich nun unter Annahme dieser Theorie von der Konstitution des Glases der chemische Angriff?

Die Figur 9, die ich meiner Veröffentlichung im Sprechsaal 60 (1927) S. 813 entnehme, zeigt drei praktische Beispiele meiner Versuchsreihen, an welchen jetzt der nach obiger Theorie des Glases verlaufende Wasserangriff erörtert werden soll.



Figur 9.

Aus Tietze: Zur Kenntnis der „Löslichkeit" des Glases in Wasser.

Die erste Einwirkung des Wassers wird naturgemäß eine Hydratation der Oberfläche sein. In der Tat nimmt das Glas zunächst auch — analog dem Zeolith — Wasser in fester Lösung auf. Es bildet sich eine „Wasserhaut", die experimentell nachgewiesen ist; das Wasser entweicht beim Erhitzen auf 100° nur zum Teil, und der Rest ist erst bei 500° zu entfernen, was nach obigem auch erklärlich ist. Während nun aber die hydrolysierten Silikate, Borate usw. auch ionisiert werden und in die Lösung gehen, wird die hydratisierte Kieselsäure sich kaum, höchstens spurenweise lösen. (Vergl. G. W. Morey, Ing. Eng. Chem. 17 (1925) 389 und Gunnar Hägg, Z. f. anorg. Chemie 155 (1926) 21.)

Dieser Vorgang entspricht unserem Kurvenabschnitt 1, in Figur 9 von O bis a. Es gehen, um bei dem Bilde des Schwammes zu bleiben, die Silikate aus diesem heraus und lassen

den Schwamm allein zurück, d. h. es bildet sich eine sehr kieselsäurereiche Oberfläche. Verstärkt wird dieser Vorgang noch dadurch, daß diese Kieselsäure einen Teil der aus den Silikaten in die Lösung gegangenen Kieselsäure infolge der Nernst'schen Oberflächenadsorption festhalten und sich dadurch verdichten wird, im Bilde des Schwammes: die Poren verstopft werden.

Messe ich die abgegebenen Alkalimengen, so muß ich jetzt von a ab ein kleineres $\frac{dx}{dt}$ finden, da das Wasser erst durch diese Oberflächenschicht hindurchdiffundieren muß, um zu neuen ionisierbaren Silikaten zu gelangen. In der Tat sehen wir auch, wie bei a die Kurve in diesem Sinne ihre Richtung wechselt.

Da lösliche Silikate, ganz gleich in welchem Verhältnis Säure zu Base steht, in Wasser stets alkalisch reagieren, (Z. phys. Chem. 12 (1893) 773) und Kieselsäure durch Laugen gelöst wird, — teils direkt physikalisch, teils peptisierend — so wird der Kieselsäurepanzer nicht wie vorhin angegeben, völlig unlöslich sein und ungelöst bleiben, sondern er wird ebenfalls eine gewisse Löslichkeit haben.

Mit seiner Verringerung kommen nun aber wieder lösliche Silikate in größere Nähe der Oberfläche und die Kurve der Lösungsgeschwindigkeit muß wieder steigen, wie wir es bei b in der Figur 9 sehen. Dieser Wechsel in $\frac{dx}{dt}$ wird sich fortsetzen, bis sich zwischen diesen beiden Vorgängen ein Gleichgewicht eingestellt hat, das dann von c ab die weitere Lösungsgeschwindigkeit beherrscht. Letzteres ist im dritten Kurventeil der Fall, und die Schwankungen im zweiten geben also die Einstellung des im dritten vorliegenden Gleichgewichtes wieder.

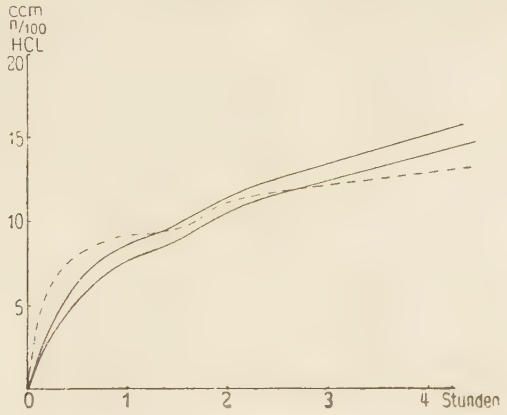
In der Praxis tritt die Lösungsgeschwindigkeit der dritten Periode auf. Die erste Periode dagegen gibt die dem Glase als solchem ohne Oberflächenentwicklung zukommende Löslichkeit wieder.

Das Verhältnis der beiden Perioden zueinander muß mir also die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Glaszusammensetzung geben.

Am schönsten sind diese Verhältnisse bei den Kurven der Gläser 13, 14 und 15 (s. Tabelle V und VI) zu sehen, die Figur 10 zeigen.

Bei Glas 15 (gestrichelte Kurve) mit dem höchsten Alkaligehalt findet das Lösungsmittel zunächst auch die größte Menge löslicher Verbindungen in der Oberfläche vor; die Lösungsgeschwindigkeit ist deshalb auch am größten. Wie jedoch schon der erste Abschnitt der zweiten Periode zeigt, strebt das Glas 15 einer neuen Oberflächenkonstitution zu, die eine bedeutend ge-

ringere Lösungsgeschwindigkeit hat wie die der beiden anderen Gläser, was hier besonders schön zum Ausdruck kommt, da sich dadurch die Kurven schneiden. Näher wird darauf noch im zweiten Teile zurückgekommen. Hier kam es mir nur darauf an, einen experimentellen Beweis meiner theoretischen Erwägungen zusammen mit einer praktischen Anwendung zu geben.



Figur 10.

Wie ich bei der Auswahl der Versuchsmethoden ausführte, liegen die Verhältnisse beim Ersatz des Wassers als Lösungsmittel durch Laugen und z. T. auch durch Säuren anders. Dies scheint vielleicht im ersten Augenblick ein Widerspruch gegen meine Theorie zu sein, hat sich aber im Gegenteil als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit meiner Ueberlegungen erwiesen.

Greift nämlich statt Wasser Lauge das Glas an, so wirkt diese ebenso wie Wasser lösend auf die Silikate, Borate usw. ein, greift aber auch ihrerseits sofort die Magmakieselsäure an und bringt sie ebenfalls in Lösung, was das Wasser primär nicht kann. Sie verhindert damit die Bildung der neuen, kieselsäurereichen Oberfläche; es ändert sich also A in Formel 4 nicht, sodaß die tx-Kurve angenähert eine Gerade wird.

Genau das Gegenteil ist beim Angriff starker Säuren der Fall. Diese neutralisieren das in die Lösung gehende Alkali und hindern dieses dadurch, den Kieselsäurepanzer anzugreifen. Infolgedessen wird hier der Unterschied der Lösungsgeschwindigkeit des ursprünglichen Glases gegen die des geschützten noch größer als beim Wasser, und der Kurvenrichtungswechsel wird noch ausgeprägter als bei diesem. Daher kommt es, daß die Alkalilösungsgeschwindigkeit eines schlechteren Glases gegen Säure der eines besseren gegen Wasser im dritten Teile der Kurve gleich ist. Säure „laugt“ also besser aus, wie der tech-

nische Ausdruck lautet; nach meinen Ausführungen und nach dem auf Seite 18 beschriebenen Versuche kann man auch keinen besseren und plastischeren Ausdruck finden.

Je mehr der Kieselsäuregehalt zu Gunsten des Alkaligehaltes im Glase zurückgeht, desto weniger Magmakieselsäure wird also vorhanden sein. Infolgedessen kann sich aus dieser auch nur in beschränktem Maße eine SiO_2-reiche Oberfläche mit geringer Löslichkeit A bilden; die Endgeschwindigkeit kann deshalb nur wenig von der Anfangsgeschwindigkeit abweichen. Mit anderen Worten heißt das, daß die tx-Kurve sich einer Geraden nähert. Die Gläser 17, 18 und 19 zeigen dies ganz deutlich.

Alle diese Tatsachen stützen also ganz ausgezeichnet meine Ueberlegungen. Es ist mir damit gelungen, in meinen Kurven das Bindeglied zwischen den verschiedenen sich scheinbar widersprechenden Reaktionen am Glase zu finden.

Um diese Verhältnisse durch eine Versuchsmethode zu prüfen, die auf ganz anderen Grundlagen beruht und so vielleicht geeignet ist, mögliche Fehler aufzudecken, untersuchte ich im Anschluß an die Versuchsreihen der Titrationen nun die Löslichkeit meiner Gläser, indem ich die Leitfähigkeit des Lösungsmittels fortlaufend kontrollierte. Figur 11 zeigt das Schaltungsschema; es bedeutet W einen Stöpselreostaten, V einen Nickelkolben, in dem das Glaspulver unter Rückfluß (Nickelkühler) gekocht wurde, S die Stromquelle, eine Sekundärspule, an der primär 4 Volt lagen und K eine Kohlrausch'sche Walze.

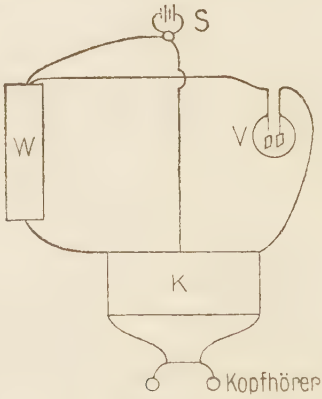


Fig. 11.

Als Elektroden wurden Platinbleche von 1 cm^2 benutzt; der Strom wurde stets nur so lange geschlossen, wie zur Einstellung der Kohlrausch'schen Walze nötig war.

Der Widerstand der Lösung in dem Kolben wurde alle zehn Minuten gemessen, wobei zuerst 4000 Ω gestöpselt wurden,

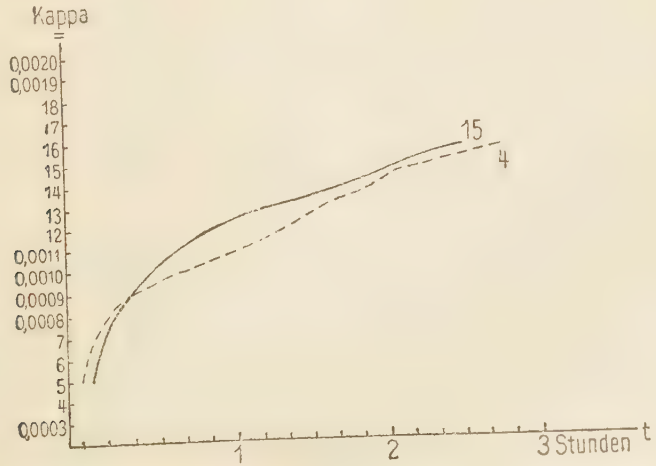
dann 2000, 1000 und manchmal noch bei schlechteren Gläsern 500 Ω.

Tabelle III gibt die Zahlen der elektrischen Leitfähigkeit, die reziproken Werte der gemessenen Widerstände.

Tabelle III.

Glas 15	Std.	Glas 4
$\chi = 0{,}0004243$		$\chi = 0{,}00005488$
0,0008571		0,00008122
0,0009739		0,00009130
0,001085	1/2	0,0001021
0,001196		0,0001081
0,001254		0,0001150
	1	0,0001176
0,001333		0,0001245
0,901359		0,0001283
0,001398	1 1/2	0,0001359
0,001439		0,0001439
0,001488		0,0001468
0,001532	2	0,0001533
0,001598		0,0001578
0,001645	2 1/2	0,0001625
0,001703		0,0001652
0,001759	3	0,0001687
0,001817		

Trage ich die Zahlen der Tabelle III auf der Abscisse, die Versuchsdauer auf der Ordinate ab, so ergibt sich die Figur 12.



Figur 12.

Bei Glas 4 (gestrichelte Kurve) sind die Werte der Leitfähigkeit der leichteren Reproduzierbarkeit halber mit 10 multipliziert.

Die Figur 12 zeigt, daß auch bei diesen Messungen die gleiche Veränderung des $\frac{dx}{dt}$ zu beobachten ist, d. h. der Unterschied der anfänglichen Lösungsgeschwindigkeit von der entgültigen damit bewiesen ist. Man sieht deutlich beim Vergleich mit Figur 13, daß der Zeitpunkt des Richtungswechsels der tx-Kurve, die Dauer dieses Intervalles und die Einstellung der neuen, nun konstanten Lösungsgeschwindigkeit in beiden Versuchsreihen durchaus zusammenfällt.

Die Kurven der Figur 12 können selbstverständlich nicht genau parallel denen der Figur 13 gehen, da dort ja nur das in die Lösung gegangene Alkali gemessen wurde, während hier alle entstandenen Ionen bestimmt worden sind. Da jedoch das Alkali die Hauptmenge der Ionen bildet, (siehe z. B. Gehlhoff, Sprechsaal 17 (1927) 336) so ist die große Ähnlichkeit der Kurven durchaus verständlich.

Man kann also alle oben angestellten Erörterungen auch auf die Leitfähigkeitsmethoden übertragen; beide Verfahren sind daher austauschbar und können zur gegenseitigen Kontrolle benutzt werden.

Ich untersuchte nach dieser Methode 17 von den 19 Gläsern; die beiden obigen Beispiele mögen aber hier genügen.

Zusammenfassung des theoretischen Teiles:

Es wurde theoretisch die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit eines Stoffes von seiner Zusammensetzung und Konstitution auseinandergesetzt.

Dann wurde eine Reihe von Gläsern hergestellt und deren Alkali-Lösungsgeschwindigkeit gemessen.

Dabei stellte sich heraus:

Aus den Kurven der graphischen Darstellung dieser Abhängigkeit der Löslichkeit von der Zeit kann man auf die Konstitution des Glases schließen.

Außerdem kann man daraus die Abhängigkeit der praktisch in Erscheinung tretenden Lösungsgeschwindigkeit von der Glaszusammensetzung ablesen, d. h. ein neues Klassifikationsschema aufstellen.

Diese Verhältnisse werden dann durch Leitfähigkeitsmessungen nachgeprüft und bestätigt.

An den Schluß des theoretischen Teiles setze ich jetzt eine Uebersicht über die Versuchsreihen.

Tabelle IV zeigt zunächst die Zusammensetzung der Versuchsschmelzen. Die Gläser wurden vollständig analysiert:

In einem Aufschluß nach Smith mit Fluß- und Schwefelsäure wurde Titan mit NH_3 gefällt, Ca als Oxalat niedergeschlagen und nach Wiederauflösen mit n-/10 Kaliumpermanganat titriert und Natrium als Perchlorat bestimmt. SiO_2 und TiO_2 wurden in einem Natriumcarbonataufschluß zusammen gewogen und SiO_2 durch Abzug des nach Smith bestimmten TiO_2 von der Summe ermittelt. Borsäure wurde unter Mannitzusatz titriert.

Da zu dem Gemenge reinste Reagentien verwendet wurden, konnte Eisen, Aluminium u. ä. vernachlässigt werden.

Tabelle V gibt die Resultate der Lösungsversuche. Sie entspricht der Tabelle II, jedoch sind hier nur die Durchschnittswerte angegeben und die Korrektionsfaktoren abgezogen. Das Nähere geht aus obigem hervor.

Die graphische Darstellung der Tabelle V ist in Figur 13 wiedergegeben.

Tabelle IV.

Zusammensetzung der Versuchsgläser auf Grund ihrer Analysen.
(In Prozenten.)
Geordnet in der Reihenfolge ihrer Löslichkeit-Zeit-Kurven.

Nummer des Glases	Alkali	SÄURE Gesamt	SiO_2	TiO_2	B_2O_3	CaO
1	11	76	31	45	—	13
2	10	76,5	46	30,5	—	13,4
3	14	73,5	35,2	38,2	—	12,5
4	10	75,3	44,5	30,5	—	14,3
5	13	73	67	—	6,5	13
6	8	75	56	19	—	16
7	10	75	65	9,5	—	15
8	16,5	67,5	67,5	—	—	14,8
9	13	78	65	—	13	10
10	21	68	68	—	—	11,5
11	17	70	60	—	10	12,5
12	21	64	45,4	18,6	—	15
13	21,5	60,7	60,7	—	—	17
14	17	72	40	—	32	10
15	25	58	50	—	8	16
16	27	61,5	61,5	—	—	11
17	29	57	39	—	18	15
18	25	62	35	—	27	13
19	30	58	25	—	33	12

Figur 9 dieser Arbeit und Tabelle I sowie Figur III meiner Veröffentlichung im Sprechsaal (l. c.) geben die Gläser 10, 15 und 16 wieder.

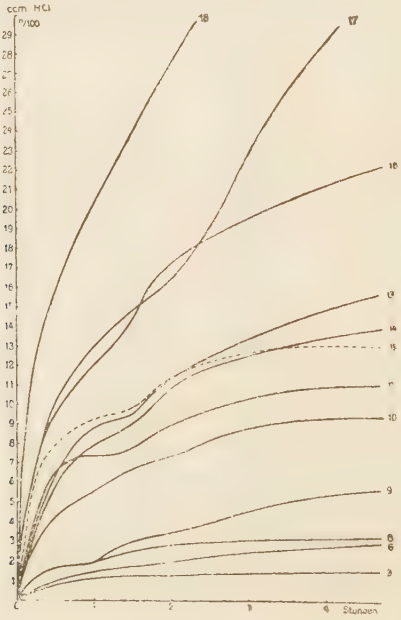
Tabelle V.

Ergebnisse der Titrationen.

Verbrauch an n/100 und n/1000 Salzsäure nach t Minuten.

Nummer des Glases	Versuchsdauer t Minuten						Normalität der Säure
	30	60	90	120	180	240	
1		4,2		6.7	8,5	9,8	n/1000
2		7,7	9,5	10,5	12,4	14,0	„
3		8,0		13,2	15,0	16,5	„
4		11,8		17,7	22,2	24,9	„
5	1,0	1,3	1,7	2,0	2,4	2 8	n/100
6		15,2	17,8	20,2	25,0	30,4	n/1000
7		17,0		22,5	28,1	34,5	„
8	1,8	2,2	2,6	3,0	3,15	3,3	n/100
9	1,9	2,0	3,1	3,5	4,7	5,5	„
10	4,3	5,6	6,9	7,4	8,9	9,5	„
11	6,7	7,5	7,8	9,0	10,5	11,1	„
12	7,6			10,8	12,8	13,7	„
13	5,8	8,0	9,0	11,0	12,4	13,7	„
14	5,9	9,0	9,4	11,5	13,5	15,0	„
15	8,1	9,3	9,6	11,65	12,75	13,1	„
16	9,65	12,2	14,6	17,45	19,7	20,4	„
17	10 0	13,0	15,1	16,5	23,0	28,8	„
18	16,0	20,4		27,8	33,6	38,0	„
19	17,6	23,4	28,0	31,2	37 9	44,0	„

Jede angegebene Zahl ist aus mindestens drei Versuchsresultaten interpoliert. Es sind die Werte nur so weit angegeben, wie sie zu einer richtigen Zeichnung der Kurven nötig sind.



Figur 13.

Praktischer Teil.

Bis jetzt war die Frage nach der chemischen Angreifbarkeit nur rein theoretisch betrachtet worden; in der Zusammenfassung des vorigen Teiles zeigte sich jedoch schon, daß meine Erwägungen von selbst in die Praxis hinüberführen. Es ergibt sich nämlich, daß die theoretischen Erörterungen zu Klassifikationsschemen führen, d. h. zu dem Problem, das die Praxis nur schwer lösen und dem vielleicht durch meine Ueberlegungen weitergeholfen werden konnte.

Betrachten wir zunächst die reinen Natron-Kalk-Kieselsäuregläser 8, 10, 13 und 16 unter diesem Gesichtspunkte. Es zeigt sich dabei, daß bei dem Glase 8 ein scharfer Knick in der Kurve ist, d. h., daß die Lösungsgeschwindigkeit $-\frac{dx}{dt}$ dieses Glases mit der neuen Oberfläche ganz bedeutend kleiner ist als die des ursprünglichen Glases. Das besagt mit anderen Worten, daß das an und für sich nach seiner Zusammensetzung (kurzer erster Kurventeil) schon gute Glas durch den Wasserangriff noch verbessert wird. (Sehr kleines $\frac{dx}{dt}$ im dritten Kurventeil.)

Das Glas 16 dagegen weist nur einen geringen Unterschied der Endgeschwindigkeit von der Anfangsgeschwindigkeit auf, während Glas 10 und 13 Mittelstellungen einnehmen. Das Glas 16 ist also weniger auslaugbar als löslich.

Will ich also ein Glas verbessern, so muß ich die Konstitution des Glases 8 erstreben; nach Tabelle IV bedeutet dies gegen 13 und 16 eine Verringerung des Alkaligehaltes und eine Erhöhung des Kieselsäuregehaltes.

Ich bin also durch meine Ueberlegungen hier zu der altbekannten Tatsache gekommen, daß das Glas mit steigendem Kieselsäuregehalt besser wird und kann an Hand meiner Theorie den Grund für dieses Verhalten angeben. Die Kurven zeigen mir, daß sich bei Glas 8 eine sehr starke Kieselsäureoberfläche bildet, die durch die große Menge Magmakieselsäure bedingt ist. Je weniger Kieselsäure überhaupt und damit auch weniger Magmakieselsäure im Glase vorhanden ist, desto weniger kann sich auch nur der Kieselsäurepanzer bilden, wie der geringe Wechsel der Lösungsgeschwindigkeit bei 16 zeigt.

Mit wachsendem Kieselsäuregehalt steigt nun aber auch die Schmelztemperatur des Glases. Da dies erhöhte Feuerungskosten, andere Wannen- und Häfenmaterialien usw. erfordert, so gibt es einen Punkt, von dem aus die Verbesserung des Glases durch Vermehrung der Kieselsäure aus wirtschaftlichen Gründen

nicht mehr in Frage kommt. Wenn nun die Frage gestellt ist, wie ich diese Tatsachen am besten vereinigen kann, so gibt meine Theorie darauf eine eindeutige Antwort. Ein Glas, dessen Lösungsgeschwindigkeit im dritten Kurventeil sehr klein ist, wird auch bei relativ hoher Anfangsgeschwindigkeit den Anforderungen entsprechen.

Der Glasfabrikant muß also sehen, den in seinem Interesse möglichst großen ersten Kurventeil (weiches, leicht zu schmelzendes Glas) mit einem möglichst kleinen $\frac{dx}{dt}$ im dritten Kurventeil zu vereinen, damit er Anforderungen der Praxis möglichst weitgehend entsprechen kann.

Wie Figur 13 zeigt, ist eine Erhöhung des Alkaligehaltes im reinen Natron-Kalk-Kieselsäuresystem nur wenig möglich. Dagegen zeigt Glas 15, daß dieses Glas durch seinen hohen ersten Kurventeil und seinem sehr flachen dritten allen Anforderungen sowohl des Glasfabrikanten als auch des Verbrauchers entsprechen wird.

Es handelt sich dabei um ein Borsäureglas; offenbar muß also die Borsäure einen verbessernden Einfluß haben. Um dies näher zu untersuchen, schmolz ich eine Reihe von Boratgläsern; in Tabelle IV und Figur 13 sind dies Nr. 5, 9, 11, 14, 15, 17, 18 und 19.

Die Gläser 17, 18 und 19 scheiden für praktische Zwecke völlig aus, da sie sich mit einer und noch dazu großer Geschwindigkeit lösen. In ganz auffallend scharfer Weise ändert sich die Lösungsgeschwindigkeit dagegen bei den Gläsern 15 und 11 sowie etwas geringer, aber noch charakteristisch in 9. Es sind dies Gläser mit 8, 10 und 13% B_2O_3.

Diese Borsäuremenge bedeutet deshalb im Glase einen ausgezeichneten Zustand. Ein größerer Borsäuregehalt dagegen ruft eine ganz auffallende Verschlechterung der Kurve hervor und bestätigt damit den ausgezeichneten Zustand der Gläser mit etwa 10% B_2O_3.

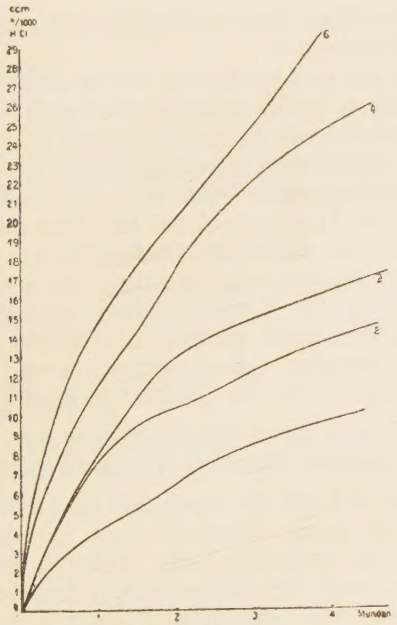
Eine Reihe mit ganz systematischem Ersatz der einzelnen Komponenten gelang mir leider nicht, da in dem Versuchsschmelzofen durch falsche Flammenführung stets wechselnde Mengen des Gemenges verstäubt wurden, sodaß ich nie die nach der Synthese erwarteten Gläser erhalten konnte. Um so überraschender war es mir, trotzdem einen ausgezeichneten Borsäuregehalt feststellen zu können. Stimmte dieser mit dem aus Reihenversuchen anderer überein, so mußte dies neben einem schönen Beweis für meine Theorien die praktische Verwertbarkeit meiner Ueberlegungen demonstrieren.

Turner (Journ. of the Amer. Ceram. Soc. 7 (1924) 316) und Ens (Glastechn. Ber. 5 (1928) 449), letzterer bei der Osram A.-G.

in Siemensstadt, haben lange Borsäureglas-Reihen im elektrischen Widerstandsofen erschmolzen und auf ihre Löslichkeit in verschiedensten Richtungen untersucht. Als Ergebnis fanden beide in Uebereinstimmung, daß ein Gehalt von 13 (10)% Borsäure im Glase ein Optimum bedeute, und daß ein größerer Gehalt an B_2O_3 das Glas verschlechtere.

Diese Ergebnisse stimmen also durchaus mit denen meiner Ueberlegungen überein und geben mir damit den sicheren Beweis für obige Ausführungen. Ich kann aber jetzt auch die Erklärung für dieses Verhalten geben.

Borsäure ist im Vergleich zur Kieselsäure viel leichter löslich, ist aber andererseits sehr befähigt, mit den im Glasfluß vorhandenen Molekülen große, stabile Komplexe (Polysäuren) zu bilden. Solange also nur so viel Borsäure vorhanden ist, wie zu den die Löslichkeit günstig beeinflussenden Verbindungen verbraucht wird, wird das Glas verbessert werden. Sobald aber so viel vorhanden ist, daß sie sich an der Bildung des Magmagerüstes beteiligt, so muß entsprechend ihrer größeren Löslichkeit die Periode 3 zugunsten der Periode 1 in unseren Kurven verschlechtert werden, d. h. das Glas wird weniger auslaugbar, sondern löslicher.



Figur 14.

Eine weitere Versuchsreihe stellte ich mit Titandioxyd her. Es sind dies die Gläser 1, 2, 3, 4, 6, 7 und 12. Zunächst ergab sich dabei, daß Titan im Glase nicht trübend wirkt, denn selbst das Glas 1 mit 45% TiO_2 war noch blank; die Gläser 6, 7 und 12 waren lichtgrüngelb; die Farbe der Gläser 2 und 4 hatte einen rötlichen Stich, während Glas 1 und 3 ausgesprochen rötlich war. Durch oxydatives oder reduzierendes Schmelzen war die Farbe nicht zu beeinflussen; dagegen zeigte die Lasur der Häfen in der Reduktionsflamme eine blaue Farbe, was auf der Bildung von $2Ti_2O_3 \cdot 3TiO_2$ (O. Ruff) beruhen dürfte. Gläser mit größerem TiO_2-Gehalt herzustellen gelang nicht mehr. Zwar gab noch ein Gemenge bei völligem Ersatz des SiO_2 durch TiO_2 eine blanke Schmelze, jedoch war beim Erkalten ein Auskristallisieren von TiO_2-Kristallen nicht zu verhindern.

Die Figur 14 gibt die graphische Darstellung der Löslichkeitsversuche dieser Gläser in gegen Figur 13 vergrößertem Maßstabe wieder; um dadurch nicht getäuscht zu werden, sind die Gläser 3 und 6 in beiden Figuren eingezeichnet.

Die Kurven zeigen, daß hier nicht wie vorhin bei der Borsäure ein Optimum festzustellen ist. Je mehr der Titangehalt der Gläser steigt, desto ausgeprägter wird der Wechsel des $\frac{dx}{dt}$ zu Gunsten einer besseren Auslaugbarkeit, wie dies besonders schön 1 zu 2 und 4 wiedergibt.

Es ist dies auch nicht anders zu erwarten. Wenn auch die Titanate sich durch größere Unbeständigkeit von den Silikaten unterscheiden, so ähneln sie sich doch in einer und gerade der hier wichtigsten Beziehung wiederum sehr. Das bei dem hydrolytischen Zerfall entstehende TiO_2 aq., wie auch das als Magmabildner vorliegende Titandioxyd hat mit dem SiO_2 so weitgehende Ähnlichkeit, daß es nicht verwundern kann, daß es gegen die Kieselsäure ausgetauscht werden kann; dabei muß sich nun aber die große Neigung des Titandioxydes, gern eine feste, wasserhaltige Form einzunehmen, günstig bemerkbar machen. Denn dadurch wird die Bildung eines starken, wenig löslichen Schutzpanzers begünstigt, d. h. die „Auslaugbarkeit“ wird erhöht.

Durch diese drei Versuchsreihen habe ich also die praktische Verwendbarkeit meiner theoretischen Erörterungen bewiesen.

Zum Schluß will ich nur noch auf einige Anwendungsgebiete hinweisen. Durch meine Methode lege ich die Wasserempfindlichkeit des Glases eindeutig fest; dadurch sind mir aber auch gleichzeitig auf Grund der theoretischen Erwägungen die Verhältnisse beim Angriff von Säuren und Laugen gegeben; durch einfache Vereinigung der entsprechenden Tatsachen ist dann auch das

Verhalten gegen Salze und kompliziertere Stoffe vorauszusagen. Dies will ich jetzt an einem praktischen Fall erläutern.

Bei der Entdeckung des Insulins war eine der größten Schwierigkeiten, wie mir Geh. Rat Minkowsky persönlich mitteilte, dadurch entstanden, daß die geringe Alkalimenge, die das Glas abgab, das Insulin immer wieder zerstörte. Es mußte also ein Glas gefunden werden, das dem reinen Quarz sehr ähnlich ist; andererseits sollte es aber auch noch die Eigenschaften der weicheren Ampullengläser zeigen, da es ja sterilisiert usw. werden mußte. Infolgedessen kam nur ein Glas in Betracht, das weitestgehend auslaugbar war, d. h. mit einer reinen Kieselsäureoberfläche noch die Eigenschaften des weicheren Ursprungsglases bemerken ließ.

Man mußte dieses Glas so suchen, daß man verschiedene Gläser gegen Insulin und ähnlich empfindliche Stoffe ausprobierte; hier führt meine theoretische Methode schneller zum Ziele. Ein Blick auf die Figur 13 zeigt, daß ein Glas des Typus 15 den gestellten Anforderungen entsprechen wird. (Selbstverständlich ist Glas 15 für solche Zwecke immer noch „sehr schlecht"; es soll hier nur das Prinzip gezeigt werden.) Denn diese Kurve zeigt mir an, daß sich bei einem relativ weichen Glase eine sehr starke Schutzschicht (hoher erster Teil) gebildet hat, die das Glas sehr unempfindlich macht. (Sehr kleines $\frac{dx}{dt}$ im letzten Abschnitt.)

Der größte Vorteil meiner Methode liegt darin, daß ich nur eine Probe zu machen habe, deren einfache Normal- und Indikatorlösungen immer vorhanden sind, und daß ich aus diesen Proben dann die kompliziertesten Reaktionen voraussagen kann, was nach allen bisherigen Prüfungsverfahren nicht möglich war.

Zusammenfassung.

Es gelang mir, auf mathematischer Grundlage den „Lösungsvorgang" des Glases in Wasser, Säuren, Laugen und Salzen zu erklären.

Gleichzeitig kam ich dadurch zu einem neuartigen Konstitutionsbeweis des Glases.

Die praktische Anwendung meiner Methode auf drei Reihen von Gläsern zeigte die außerordentlich bequeme und vielseitige Verwendbarkeit dieses neuen „theoretischen" Verfahrens für die Praxis.

Lebenslauf.

Ich, Paul Tietze jun., bin geboren am 10. Juni 1903 als Sohn des Fabrikbesitzers Paul Tietze und seiner Frau Frieda, geb. Meyer in Penzig O./L. Ich besuchte das Realgymnasium zu Görlitz, das ich Ostern 1922 mit dem Reifezeugnis verließ. Von 1922 bis 1924 studierte ich in Marburg, von Ostern 1924 ab in Breslau Chemie. Nach dem zweiten Verbandsexamen widmete ich mich unter Leitung von Prof. Dr. Jul. Meyer meiner Dissertationsarbeit. Am 23. V. 1928 bestand ich das Examen rigorosum.

Herrn Professor Dr. Julius Meyer bin ich für seine große Unterstützung bei der Arbeit und seine vielfachen Anregungen zu großem Danke verpflichtet.